N° 469

ÉTUDE

SUR

LE MERCURE

SYNTHÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

LE NOVEMBRE 1889

PAR

Hippolyte BERDOT

Né à Lavelanet (Ariège)

Lauréat de l'École de Médecine et de Pharmacie de Toulouse

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re classe

MONTPELLIER

IMPRIMERIE SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

1889

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

MM. J.E. DIACON (I. P. ✿), DIRECTEUR.	*Chimie générale.*
F. JEANJEAN (I. P. ✿).....	*Chimie analytique et Toxicologie.*
L. SOUBEIRAN ✠✠✠✠.....	*Pharmacie.*
L. COURCHET (A. ✿).....	*Histoire naturelle des médicaments.* / *Botanique.*
N.....	*Physique.*

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. COURCHET, professeur.....	*Organographie.*
MASSOL, chargé du cours	*Minéralogie et Hydrologie.*
GAY, agrégé, chargé du cours ..	*Matière médicale.*
ASTRE, chargé du cours.....	*Chimie minérale.*
GAY, agrégé.....	*Pharmacie galénique.*

AGRÉGÉS

G. MASSOL (A. ✿).
F. GAY. (A. ✿).
N....

Secrétaire : H. GOT (I. P. ✿).
Secrétaire honoraire : F.-J. BLAISE (I. P. ✿).

NOTA.— L'École de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MES PARENTS

A MES AMIS

A MES MAITRES

H. BERDOT.

INTRODUCTION

Le mercure, nom que tout le monde a entendu prononcer, objet de terreur pour le vulgaire qui lui fait supporter le lourd fardeau de son ignorance, nous a captivé par son côté original et nous l'avons choisi comme objet d'une étude particulière.

Employé depuis les temps les plus reculés, son histoire thérapeutique n'a pas de lacunes. D'ailleurs, sa particularité d'être liquide et ses propriétés médicales si remarquables le montrent à tous les regards.

Le vulgaire s'en fait un épouvantail, car il lui attribue les effets des maladies syphilitiques, ne voyant pas, au contraire, qu'il en est le spécifique. Mais, par contre, la chimie et la médecine le traitent avec beaucoup plus d'égards et lui font rendre les services les plus variés en l'utilisant dans des circonstances appropriées.

Notre tâche nous aurait paru bien difficile, si notre sympathique et distingué professeur, M. Frébault, n'avait eu la bonté de nous aider de ses conseils et de sa science. Nous sommes heureux de pouvoir lui en témoigner publiquement nos sincères remerciements.

Nous prions tous nos excellents Maîtres de vouloir bien agréer l'hommage de notre gratitude pour la bienveillance qu'ils n'ont cessé de nous témoigner.

ETUDE SUR LE MERCURE

HISTORIQUE

Le mercure est un des métaux dont la découverte remonte à la plus haute antiquité.

L'Ancien Testament ne le mentionne pas, Hérodote non plus ; cependant, un auteur oriental rapporte que les magiciens égyptiens, voulant imiter les miracles de Moïse, employaient le mercure : ils emplissaient des baguettes creuses de ce métal, et, en les exposant ensuite au soleil, ils imitaient les mouvements du serpent.

D'après Aristote, Dédale, qui vivait 1300 ans avant J.-C., fit mouvoir une Vénus de bois, en versant du mercure dans son intérieur. Il tenait ce secret des prêtres de Memphis.

Pline et Dioscoride se sont aussi occupés du mercure et ont indiqué le procédé d'obtention au moyen du cinabre.

Vitruve rapporte que, pour retirer l'or des tissus brochés d'or, on les incinérait et on traitait les cendres par du mercure.

Avicenne et Rhazès furent les premiers qui l'employèrent comme médicament, mais à l'extérieur seulement, contre les dartres et la vermine.

C'est à Jean Béranger de Carpi, médecin de Bologne-la-Grasse, et à Falloppe, que l'on attribue l'honneur de la découverte des propriétés antisyphilitiques du mercure.

Les Romains l'appelaient *argentum vivum* (vif-argent), parce que ses globules ne peuvent être saisis avec les doigts et qu'il présente l'aspect de l'argent.

Les alchimistes lui donnaient indistinctement les noms suivants :

Hydrargyrum, tiré du grec ὑδραργυρός de ὕδωρ ἄργυρος qui signifie eau argent;

— *Aqua metallorum*, faisant ainsi ressortir ses propriétés d'être à la fois un liquide et un métal;

— *Mercure*, soit que leur imagination trop féconde leur fît trouver des relations mystérieuses quelconques avec la planète qui porte ce nom, soit encore qu'ils le comparassent au dieu des voleurs, parce qu'ils le voyaient dissoudre les métaux et s'en emparer avidement.

Ils lui attribuaient un rôle considérable dans leurs travaux et l'appliquaient avec une persévérance digne de meilleurs résultats à la recherche de la panacée universelle et à la solution de leur idéal problème de la transmutation des métaux en argent noble.

Ils considéraient le mercure sous deux états : l'un, mercure matériel, formait la base de tous les métaux; l'autre, mercure immatériel, sorte d'être purement abstrait, faisait partie de la constitution de tous les êtres, et c'est pour cela qu'ils l'appelaient encore *mercure des philosophes*.

ÉTAT NATUREL

Le mercure existe à l'état libre dans la nature, mais en très petites quantités, sous forme de globules disséminés dans une matière bitumineuse ou autre. On ne le rencontre en grandes masses que sur quelques points du globe. Le plus souvent on le trouve dans les mines de cinabre, à Almaden, à Ydria; mais on l'a signalé dans d'autres régions sans

être accompagné par du cinabre: ainsi, à Montpellier, on rencontre, dans les marnes tertiaires, des globules de mercure dont on ignore l'origine (1).

Marcel de Serres pensait que ce métal était parvenu dans ces régions par sublimation ; en effet, disait-il, le mercure n'y est pas accompagné de cinabre, et le calomel seul existe dans ce gisement. Mais, d'après le *Journal de pharmacie et de chimie* (2), la présence du chlorure en même temps que du mercure métallique n'offre rien d'étonnant. Le sous-sol des villes renferme des chlorures solubles et du sulfure de fer ; le sulfure donne, par oxydation, du sulfate de peroxyde qui a la propriété de dissoudre le mercure et de le transformer en calomel.

Delafosse prétend que le minerai de mercure est caché dans l'intérieur du sol, et que le mercure et le calomel ont été volatilisés à travers les fentes des terrains sous-jacents.

Outre le mercure métallique, on connaît plusieurs combinaisons de ce métal existant toutes à l'état libre. Telles sont le séléniure, l'iodure, le chlorure, les amalgames d'or ou d'argent ; mais il est le plus souvent combiné avec le soufre ; il forme alors un sulfure qui constitue le cinabre des minéralogistes. Il existe encore à l'état de sulfures zincifères.

En somme, les minerais de mercure peuvent se réduire à deux: le mercure métallique et le sulfure de mercure. On les rencontre surtout dans les grès, les schistes argilo-bitumineux, les calcaires compactes superposés au terrain houiller appartenant principalement au terrain jurassique.

On connaît des mines, plus ou moins riches de cinabre, à Durasno, au Mexique, près d'Azoque, dans la Nouvelle-Grenade, à Huan Cavelica au Pérou, à San-Francisco en Californie, à Calvi en Corse, à San-José en Amérique, etc.

(1) Manuel de minéralogie par Portes, p. 206.
(2) Journal de ph. et de ch., t. xxxiii, 3me série, p. 220.

Il existe aussi des gisements en Portugal, en Toscane, en Autriche, en Espagne dans le duché des Deux-Ponts, en Chine, au Japon, en Algérie, en France, etc.

Il est fréquemment accompagné de pyrites de fer et de cuivre.

Jusqu'en 1850, tout le mercure consommé a été tiré de l'Espagne et de l'Autriche, d'où on l'expédiait enfermé dans des bouteilles en fer fermées par un bouchon à vis, ou dans des peaux de bouc en deux ou trois doubles. Plus tard, la Chine en envoya, surtout en Angleterre, de notables quantités contenu dans des tubes de bambou fermés à leurs extrémités par un mastic.

Les mines d'Almaden, près de Cordoue, en Andalousie, quoique exploitées depuis l'antiquité, sont encore les plus riches du monde entier.

Celles d'Ydria, en Carniole (Autriche), sont exploitées depuis le XV^me^ siècle.

De toutes les mines de mercure connues en Europe, il n'en est point de plus remarquables que celles d'Ydria. Elles furent découvertes, par hasard, en l'année 1497. On dit qu'un ouvrier qui faisait des cuves en bois, ayant voulu voir si un cuvier qu'il venait de finir était propre à tenir l'eau, le laissa, un soir, au bas d'une source qui coulait ; étant revenu le lendemain et voulant ôter sa cuve, il trouva qu'elle était si pesante qu'il ne pouvait point la remuer ; ayant regardé d'où cette pesanteur pouvait venir, il aperçut qu'il y avait sous l'eau une grande quantité de mercure qu'il ne connaissait point; il l'alla porter à un apothicaire qui le lui acheta, et lui recommanda de revenir lorsqu'il aurait de la même matière; à la fin, cette découverte s'ébruita et on avertit l'archiduc d'Autriche, qui se mit en possession de ces mines, dont les princes de cette maison se sont fait jusqu'à présent un revenu très considérable.

Les mines d'Ydria peuvent avoir environ 900 pieds de profondeur perpendiculaire; on y descend par des bures ou puits, comme dans toutes les autres mines; il y a une infinité de galeries sous terre, dont quelques-unes sont si basses que l'on est obligé de se courber pour pouvoir y passer, et il y a des endroits où il fait si chaud que, pour peu que l'on s'y arrête, on est dans une sueur très abondante. C'est de ces souterrains que l'on tire le mercure vierge; quelques pierres en sont tellement remplies que lorsqu'on les écrase, cette substance en sort sous forme de globules.

On le trouve aussi dans une espèce d'argile, et quelquefois l'on voit le mercure couler sous forme de pluie et suinter à travers des roches qui forment les voûtes des souterrains, et un homme a été souvent en état d'en recueillir jusqu'à 36 livres par jour (1).

En 1850, on a découvert en Californie, à 27 kilomètres de San-Francisco, un riche gisement de mercure; on en a retiré plusieurs millions de kilogrammes; mais, depuis 1860, le mercure de la Californie est presque exclusivement utilisé pour l'exploitation des mines d'argent du Mexique, du Pérou et du Chili.

EXTRACTION

On extrait le mercure de son sulfure. Le cinabre, mercure sulfuré, se présente quelquefois sous la forme cristalline, en rhomboèdres du 4^{me} système, et le plus souvent en masses rouges, amorphes, compactes, rarement transparentes, translucides ou opaques. Il laisse sur le papier une trace rouge; sa poussière est rouge vif. Sa densité est 8; sa dureté 2,5. Il

(1) Encyclopédie de Diderot et d'Alembert, art. Mercure.

jouit de la double réfraction à un axe; son pouvoir rotatoire est plus grand que celui du quartz.

Son aspect pourrait le faire confondre avec le réalgar, mais on l'en distinguerait facilement par ses réactions.

Il se volatilise sans résidu sur le charbon en donnant des vapeurs sulfureuses.

Dans le tube ouvert, il se décompose en mercure, acide sulfureux, et se sublime en partie.

Dans le tube fermé, il se volatilise sans décomposition. Il est insoluble dans l'acide azotique, mais soluble dans l'eau régale.

Il est formé de : soufre 15, mercure 85. Il est souvent souillé par du bitume et de l'argile.

Les procédés d'extraction sont variables, mais ils reposent tous sur le même principe, qui consiste à éliminer le soufre soit par le grillage, soit en le combinant avec du fer ou de la chaux.

Si le minerai est calcaire, on se borne à le calciner dans des cornues en terre ; le calcium s'empare du soufre et le mercure devient libre.

Lorque le minerai n'est pas calcaire, on le grille dans un courant d'air ; le soufre se change en acide sulfureux, tandis que le mercure distille et se condense dans des appareils appropriés.

Pour les minerais ne renfermant que 2 à 3 p. 100 de cinabre, on a proposé la méthode de R. Wagner, qui consiste à faire digérer le minerai pulvérisé avec une solution de sulfure de baryum. 1 litre de cette solution, renfermant 50 grammes de sulfure de baryum, peut dissoudre 60 à 65 gr. de cinabre, qu'elle abandonne à l'état de sulfure noir par l'addition d'acide chlorhydrique. On traite ensuite ce sulfure par l'un des procédés suivants :

Procédé d'Almaden (Espagne)

A Almaden, ainsi qu'à New-Almaden (Californie), on introduit de gros morceaux de cinabre sur la grille d'un fourneau prismatique, puis on dispose au-dessus une couche de petits fragments, et on recouvre le tout par des briquettes formées par un mélange d'argile et de minerai pulvérulent. La partie supérieure et les parois du fourneau sont percées de six ouvertures communiquant chacune avec une série d'allonges en terre cuite, ou aludels, emboîtées les unes dans les autres et disposées sur deux plans inclinés en sens contraire.

Le foyer est alimenté par des broussailles; le combustible étant allumé, la flamme vient lécher le minerai, le soufre s'enflamme et se dégage par la cheminée à l'état d'acide sulfureux, tandis que le mercure volatilisé se condense dans les aludels dont on a préalablement eu le soin de luter les joints. Le liquide coule alors dans des rigoles et se rend dans un réservoir unique. Comme il y a toujours une certaine quantité de vapeur mercurielle qui n'est pas condensée, on la fait arriver dans une grande chambre où elle rencontre une cloison et un bassin rempli d'eau qu'elle est obligée de raser; de là, elle se répand dans toute la chambre où elle finit par se condenser.

Le traitement de 9 à 10,000 kilogr. nécessite de douze à quinze heures. On laisse ensuite refroidir pendant quelques jours et on délute les aludels pour en retirer le mercure.

Procédé d'Ydria

A Ydria, on emploie le même procédé qu'à Almaden; mais les appareils de condensation sont perfectionnés et

permettent d'obtenir à chaque opération de 4 à 5,000 kilogr. de mercure métallique.

Le fourneau est formé de plusieurs voûtes superposées. La voûte inférieure est destinée à recevoir les plus gros fragments de minerai, la seconde les fragments moins volumineux, et ainsi de suite jusqu'aux dernières qui supportent le minerai pulvérulent et le résidu d'opérations précédentes enfermés dans de petites écuelles de 0,30 de diamètre.

Les vapeurs mercurielles s'échappent par les ouvertures latérales supérieures et se rendent dans une série de chambres, dans lesquelles elles pénètrent par une ouverture pratiquée à la partie supérieure, et sortent par une deuxième ouverture située à la partie inférieure. Le mercure se condense presque totalement dans les trois premières chambres et se déverse ensuite, au moyen de rigoles, dans un réservoir commun. Les dernières chambres sont sillonnées par des planchettes inclinées sur lesquelles coule un filet d'eau continuel; de cette manière, les quelques vapeurs qui échappent à une première condensation sont arrêtées par l'abaissement de température ainsi produit.

L'opération, qui dure de dix à douze heures, donne un rendement considérable. Cela tient, comme nous l'avons dit, au perfectionnement des appareils de condensation.

Procédé du duché des Deux-Ponts

Dans le duché des Deux-Ponts, on exploite du cinabre contenant une forte proportion de calcaire.

On dispose sur un fourneau de galère deux rangées verticales de cornues en terre ou en fonte de 0,80 de longueur, communiquant avec des récipients en terre refroidis par l'atmosphère. On chauffe, le sulfure de mercure est décomposé par la chaux; il se forme un mélange de sulfure et de sulfate

de calcium, et le mercure volatilisé va se condenser dans les récipients.

Pour faciliter la condensation, on y introduit une certaine quantité d'eau.

L'opération dure environ dix heures.

Ce procédé offre l'avantage de diminuer de beaucoup les pertes, mais il a l'inconvénient de ne pouvoir traiter que de faibles quantités de minerai.

Il a reçu quelques modifications d'appareils qui le rendent plus apte à rendre des services.

La production annuelle du mercure est très considérable ; elle atteint et dépasse même le chiffre de 3,000,000 de kilogr. Les nombres suivants en donneront une idée :

New-Almaden.	2.000.000 kilogr.
Almaden.	1.100.000
Ydria.	330.000
Hongrie, Transylvanie et Bohême.	40.000
Bavière et Deux-Ponts. . .	30.000
Pérou.	5.000
	3.505.000

Trois millions cinq cent cinq mille kilogrammes par an.

PURIFICATION

Le mercure du commerce n'est pas chimiquement pur ; il est souillé principalement par des métaux, tels que le zinc, l'étain, le plomb, le cuivre, le bismuth, de l'argent, de l'oxyde de mercure, de la poussière, etc.

On le débarrasse de ces impuretés par la distillation :

On remplit à moitié de mercure une bouteille en fer forgé de celles qui servent à son transport ; on visse ensuite

à son extrémité libre un canon de fusil recourbé que l'on fait plonger dans une terrine contenant de l'eau, après avoir attaché un nouet à son orifice. On chauffe la bouteille de fer et on élève progressivement la température jusqu'à ce que le mercure distille. Pour mieux condenser sa vapeur, on dirige un jet continuel d'eau froide sur le nouet.

Le mercure obtenu par ce procédé n'est pas complètement pur. En effet, la distillation se faisant toujours par soubresauts, des parcelles de métal sont entraînées dans le récipient. D'ailleurs, la vapeur mercurielle elle-même entraîne toujours une petite quantité des métaux étrangers.

Il peut contenir du zinc et de l'arsenic qui sont volatils; on s'en assurera en le traitant par l'acide azotique, qui oxydera ces métaux, et on s'en débarrassera par le lavage (1).

Quand il ne contient que de l'oxyde ou de la poussière, on le purifie en le filtrant ou, plutôt, en le faisant couler dans un entonnoir en verre très effilé, à tube capillaire, qui laisse écouler le mercure seul.

On a proposé de distiller le mercure commercial dans un courant de vapeur d'eau surchauffée. Mais ce procédé ne donne, pas plus que le précédent, un produit exempt d'impuretés.

Le meilleur moyen consiste à traiter le métal par l'acide sulfurique concentré, ou mieux par de l'acide azotique dilué :

On chauffe le métal avec de l'acide azotique dilué à une température de 50 à 60 degrés environ. On doit agiter fréquemment la masse, afin que l'acide puisse exercer son action sur toutes ses parties. Dès le début, il se forme de l'azotate de mercure, qui est ensuite décomposé en grande partie par les métaux étrangers. On voit alors la surface du mercure se recouvrir d'une croûte blanche cristalline, formée d'azotates

(1) Nouveau dictionn. des falsific. et altér. par Léon Soubeiran.

des métaux étrangers, renfermant très peu d'azotate de mercure. On sépare cette croûte et on lave le mercure plusieurs fois avec de l'eau distillée pour enlever toute trace d'acide.

Il est bon de ne pas employer une trop forte proportion d'acide à la fois, pour ne pas perdre du mercure à l'état d'azotate; il est préférable d'en employer peu et de répéter plusieurs fois l'opération.

Si le minerai est simplement souillé par de l'oxyde, par suite d'une trop longue exposition à l'air, on le purifie très facilement en l'agitant à plusieurs reprises avec de l'acide sulfurique concentré. Après quelques jours de contact, on décante l'acide et on lave le mercure avec de l'eau distillée jusqu'à disparition de toute trace d'acidité.

M. Vincenzo Riatti emploie le procédé suivant :

On prépare du nitrate acide de mercure dans une capsule de porcelaine, en ayant soin de bien étendre le sel sur les parois de la capsule. On y ajoute le mercure à purifier en quantité telle que la hauteur du ménisque mercuriel ne dépasse pas un centimètre, et on chauffe. Le mercure est bientôt animé d'un mouvement vertical régulier qui met toutes ses parties en contact avec le sel acide et qui produit une purification complète.

L'auteur a purifié de cette façon *100 grammes* de mercure en vingt minutes (Andouard).

ALTÉRATIONS

Le mercure étant inattaquable à l'air, à la température ordinaire, ne peut guère subir d'altérations. Cependant, il peut être sali par des corps étrangers qui ne s'y trouvent qu'à l'état de suspension. En effet, le mercure exposé long-

temps à l'air se recouvre d'une mince couche de poussière. Il peut aussi, mais rarement, contenir un peu d'oxyde.

Pour l'en débarrasser, il suffit tout simplement de le faire passer à travers une peau de chamois à laquelle il abandonne ses impuretés.

On peut encore le faire passer dans un entonnoir en verre à tube effilé : il s'écoule goutte à goutte et pur.

Le mercure peut encore être sali par des matières grasses. Pour l'en débarrasser, on le met en contact pendant quelques heures avec de la potasse ou de la soude caustique. On le lave ensuite à grande eau et on le sèche avec du papier buvard.

On peut aussi éliminer les matières grasses en traitant le mercure par de l'éther, agitant pendant quelques instants et décantant le liquide éthéré. On répète cette opération si la première est insuffisante.

FALSIFICATIONS

Nous avons dit que le mercure du commerce peut être souillé par du plomb, du zinc, de l'étain et quelquefois du bismuth.

La présence de ces métaux peut être due à une extraction défectueuse ou à une purification incomplète ; mais elle peut être aussi l'effet d'une addition volontaire, d'une falsification coupable.

On doit croire néanmoins à une altération plutôt qu'à une falsification, car le mercure ne pourrait s'allier à une quantité notable de métaux étrangers, sans présenter certains caractères physiques très faciles à constater et qui ne laisseraient aucun doute sur une pareille fraude. Ainsi, un millième seulement de ces corps étrangers fait perdre au mercure son aspect brillant et lui communique la propriété

de laisser des traînées métalliques, lorsqu'on le fait couler sur une surface polie, blanche, comme du marbre, une assiette. On remarque aussi que ses gouttelettes s'allongent en forme de larmes et adhèrent aux parois du vase ; c'est ce que l'on désigne par l'expression *faire la queue*. De plus, la surface se recouvre d'une pellicule mince, terne et grisâtre.

Lorsqu'on a certains indices de l'impureté du métal, on le soumet à des épreuves qui décèlent les matières étrangères qu'il contient :

1° La plus simple est la distillation faite avec précaution dans une cornue en verre, au col de laquelle on adapte un nouet de linge. Ce nouet doit plonger dans l'eau, afin que le col de la cornue ne soit pas en contact direct avec elle et que, de plus, elle ne puisse passer dans la cornue par absorption lorsque la tension de la vapeur mercurielle diminue. Le mercure distille donc seul, et les impuretés restent dans la cornue; cependant, il arrive presque toujours qu'une partie est entraînée mécaniquement.

On recueille le résidu et on le traite par de l'acide azotique pur : l'étain est transformé en acide métastannique insoluble, ayant l'aspect d'une poudre blanche facilement reconnaissable. Le zinc, le plomb et le bismuth se dissolvent dans l'acide et forment des azotates. On filtre pour éliminer l'acide métastannique et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide. Il se forme un précipité noir de sulfures de plomb et de bismuth que l'on recueille par filtration. On sursature alors par l'ammoniaque la liqueur qui passe à travers le filtre et on y fait tomber quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque. La liqueur se trouble immédiatement et il se forme un précipité blanc de sulfure de zinc.

Pour caractériser le mélange des deux sulfures obtenus par l'hydrogène sulfuré, on peut indistinctement recourir soit

à la solution primitive, presque neutralisée, qui donne avec de l'iodure de potassium un précipité jaune d'iodure de plomb et un précipité noir d'iodure de bismuth, soit au mélange sulfureux lui-même qu'on dissout dans l'acide chlorhydrique dilué au cinquième et bouillant. On obtient une liqueur et un résidu : la liqueur, traitée par l'acide sulfurique, donne un précipité blanc de sulfate de plomb; le résidu, dissous dans l'acide azotique et traité par une grande quantité d'eau, forme un précipité blanc de sous-azotate de bismuth.

2° Pour faire l'essai du mercure, on peut recourir à d'autres procédés plus sûrs que la distillation.

L'un d'eux consiste à dissoudre le métal impur dans l'acide azotique, d'évaporer ensuite la liqueur à siccité et de calciner enfin le résidu : l'azotate de bismuth se décompose en vapeurs rutilantes qui se dégagent et en oxyde; celui-ci, sous l'influence d'une plus forte élévation de température, se décompose également, le mercure devient libre et se volatilise. Si le métal primitif était pur, il ne doit pas rester de résidu; s'il y en a un, il est formé par des oxydes fixes de métaux étrangers que l'on caractérise comme ci-dessus en liqueur azotique.

Un autre procédé consiste à agiter pendant quelques heures le métal avec une solution d'azotate mercurique qui s'empare des métaux étrangers, excepté de l'étain. Celui-ci s'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique, qui le transforme en chlorure stanneux soluble.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Le mercure est un métal qui fait exception à tous les autres ; en effet, tandis que ceux-ci sont solides à la température ordinaire, il est liquide, et on peut même ajouter qu'il est seul à jouir de cette propriété.

Il est opaque et possède un grand éclat ; lorsqu'il est pur, sa surface forme un miroir parfait. Cette propriété a été utilisée dans le baromètre de Fortin. On sait que la cuvette de cet instrument est mobile et qu'au-dessus se trouve une pointe destinée à concourir à la mesure de la hauteur barométrique. Lorsqu'on voit les extrémités de la pointe et de l'image se toucher, on peut opérer la détermination de la hauteur de la colonne mercurielle avec une grande exactitude.

Silbermann s'est servi également d'un bain de mercure dans ses expériences sur la réflexion de la lumière.

Le mercure est inodore. Il n'adhère pas aux corps sur lesquels il est sans action. C'est en vertu de cette propriété que sa surface forme un ménisque convexe ; aussi est-on obligé de tenir compte de ce fait dans la mesure des hauteurs dans certains instruments de physique, tels que baromètres, manomètres, thermomètres. Dans la pratique usuelle on en tient rarement compte ; mais, si on veut arriver à des résultats rigoureusement exacts, on doit prendre la flèche du ménisque et en déduire la hauteur correspondante pour éliminer la cause d'erreur produite par la convexité de la surface du métal.

Lorsqu'il est pur, ses gouttelettes présentent une forme arrondie ou sphéroïdale. Il s'allie avec les métaux, le cuivre,

le plomb, l'or, l'argent, etc.; il perd alors sa fluidité, et ses gouttelettes prennent une forme allongée; on dit alors qu'il fait la queue; $^1/_{4000}$ de plomb lui communique la propriété de former une surface plane adhérente.

On peut diviser ses particules en l'agitant avec certains liquides, tels que l'eau, des dissolutions salines (chlorure de calcium, par exemple). Il se partage alors en une infinité de petits globules se réunissant difficilement.

Longtemps agité, avec ou sans le contact de l'air, il se transforme en une poudre noire (*Ethiops per se*), qu'on a prise pour du protoxyde, mais qui n'est que du mercure très divisé ou *éteint*.

Lorsqu'on réduit un sel de mercure, soit par l'acide phosphoreux, soit par le protochlorure d'étain, le métal se sépare en une poudre noire qui ne se réunit en globules métalliques que par une ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique.

La densité du mercure a été déterminée par plusieurs savants; Regnault donne le nombre 13.596; pour Biot et Arago, elle est égale à 13.589. Dans les calculs qui ne demandent pas une précision rigoureuse, on se sert du nombre 13.6.

Le mercure se dilate régulièrement de 0 à 100°, et son coefficient de dilatation est non seulement considérable entre ces deux limites, mais il est aussi sensiblement proportionnel à la quantité de chaleur absorbée. C'est, en partie, ce qui l'a fait adopter dans la construction des thermomètres.

Calvert et Johnson ont déterminé sa conductibilité calorifique; celle de l'argent étant 1000, ils ont trouvé que celle du mercure est 53.3. C'est donc le moins conducteur des métaux.

D'après Matthiessen, sa conductibilité électrique à 22°8 est égale à 1.63, celle de l'argent étant 100.

Le mercure se solidifie à — 40° environ, en se contractant subitement. D'après Hutchins, le nombre exact est — 39.44; Cavendish admet 39.375.

Il cristallise en octaèdre. Les premières expériences sur sa solidification ont été faites par le capitaine Parry, pendant son expédition dans les mers polaires. Elles furent répétées en 1795, à l'École polytechnique, au moyen de mélanges réfrigérants; Thilorier l'a solidifié par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther.

Le mercure solide présente à peu près la ténacité et la malléabilité du plomb. Il s'aplatit sous le marteau; on a même pu en frapper des médailles au balancier. Sa densité est 14.391 et sa chaleur spécifique 0,03247.

Regnault a déterminé le point d'ébullition du mercure et l'a fixé à 357°25. Dulong et Petit ont trouvé 360°. Sa chaleur latente de fusion est égale à 2.84 calories, à peu près quatre-vingts fois celle qui est nécessaire pour élever de 1° l'unité de poids du mercure solide. Sa densité de vapeur à 360° est 6.976 d'après Dumas, ou 100.74 rapportée à l'hydrogène. D'après Bineau, elle est de 6.7 (soit 96.8) à la température de 882°.

Le mercure émet des vapeurs non seulement à la température de l'ébullition, mais aussi à 0°, et nous verrons plus loin que cette limite a été bien reculée par M. Merget.

Regnault a observé, au moyen du thermomètre à air, la tension de vapeur mercurielle entre 0 et 520°. Le tableau suivant donne, de 10 en 10 degrés, les résultats qu'il a obtenus :

Température	Tension en millimètres de mercure	Température	Tension en millimètres de mercure
0	0 0200	270	123 01
10	0.0268	280	155 17
20	0.0372	290	194 46
30	0 0530	300	242 15
40	0 0767	310	299.69
50	0 1120	320	368.73
60	0.1643	330	450 91
70	0.2440	340	548.35
80	0 3528	350	663.18
90	0.5142	360	797.74
100	0.7455	370	954 65
110	1.0734	380	1136.65
120	1 5341	390	1346 71
130	2.1752	400	1587.96
140	3.0590	410	1863.73
150	4 2660	420	2177 53
160	5.9000	430	2533 01
170	8.0910	440	2933.99
180	11 0000	450	3384.35
190	14.8400	460	3888.14
200	19 9000	470	4449.45
210	26 35	480	5072.23
220	34.70	490	5761 32
230	45 35	500	6520 25
240	58.82	510	7353 44
250	75.75	520	8264.96
260	96.73		

Il est facile de se convaincre que le mercure émet des vapeurs à des températures voisines de 25 ou 30°, en suspendant une feuille d'or au goulot d'un flacon contenant du mercure et maintenu à la température voulue. On remarque que la feuille d'or se recouvre d'une feuille d'amalgame. Si on opère à 0°, ce sont seulement les parties inférieures de la feuille qui blanchissent. Enfin, au-dessous de — 7°, on n'observe plus rien. On avait donc été amené à dire que le mer-

cure n'émet pas de vapeurs au-dessous de — 7°. Faraday, s'appuyant sur ces faits et sur les expériences de Davy sur la transmission de l'électricité dans le vide, fut conduit à formuler les deux conclusions suivantes (1):

1° Le phénomène de la vaporisation du mercure n'est pas continu et cesse de se produire à la température de — 7°, et à plus forte raison au-dessous.

2° Pour des températures supérieures à celles de cette limite et dans une certaine étendue de l'échelle thermométrique, cette vapeur forme, au-dessus du liquide générateur, une couche de très faible épaisseur d'à peine quelques centimètres à la température ordinaire.

Le mercure ferait donc exception à la loi qui régit les liquides et qui veut qu'il y ait continuité dans les phénomènes d'évaporation, et aux lois ordinaires de la diffusion qui admettent que les vapeurs se répandent peu à peu dans tout l'espace qui leur est offert.

M. Merget, choqué par cette anomalie, se livra à des travaux très intéressants à ce sujet. Ses expériences l'ont conduit à d'heureux résultats et lui ont permis de trancher la question. Il s'est basé sur ce fait que les vapeurs mercurielles réduisent les dissolutions salines des métaux précieux dont elles sont un réactif très sensible.

Si on expose donc à ces vapeurs une feuille de papier sur laquelle on aura préalablement tracé des caractères avec une dissolution d'azotate d'argent ammoniacal ou de chlorure de palladium, de platine, d'iridium, que n'altère pas la lumière, ces traces noircissent par suite de la réduction du métal.

M. Merget a obtenu ainsi des épreuves photographiques indélébiles ; il a pris des empreintes de feuilles, de tiges qui

(1) Cahours, Traité de chimie générale, t. III, p. 300.

reproduisent très fidèlement les plus minutieux détails du modèle.

A l'aide de ce papier sensibilisé, on peut constater que la vaporisation du mercure n'est pas interrompue à — 44°, et que les vapeurs émises ont un pouvoir diffusif considérable, puisqu'on les retrouve au plafond des locaux très vastes et élevés contenant peu de mercure.

Le charbon et le platine condensent les vapeurs mercurielles qui traversent au contraire, avec une extrême facilité, les corps poreux, tels que le bois, la porcelaine dégourdie.

La vapeur de mercure est incolore ; son indice de réfraction pour le rouge est 1,000556 (Le Roux).

Le spectre de la vapeur de mercure présente six raies caractéristiques, dont les trois principales sont situées dans le jaune, le vert et le violet.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Le poids atomique du mercure est égal à 200, tandis que sa densité de vapeur, rapportée à l'hydrogène, est égale à 100. Donc l'atome de mercure occupe le même volume que sa molécule, c'est-à-dire deux volumes, et une molécule d'un composé mercuriel renferme, à l'état de vapeur, son propre volume de mercure.

Le mercure est bivalent, c'est-à-dire qu'il peut s'unir à deux atomes d'un corps monovalent, le chlore, par exemple, ou à un atome d'un corps bivalent comme l'oxygène. On obtient alors les composés $Hg''Cl^2$ et $Hg''O$ que l'on peut écrire :

$$Cl—Hg''—Cl \qquad\qquad Hg'' \diagdown\diagup O$$

On voit que les deux atomicités de ce métal sont satisfaites et que les composés obtenus sont saturés. Ces combinaisons sont appelées *composés mercuriques* ou *au maximum.*

Mais il existe, en outre, un autre genre de composés, ce sont les *composés mercureux* ou *au minimum.*

Supposons, en effet, que deux atomes de mercure échangent entre eux une atomicité,

$$Hg''—Hg'',$$

nous aurons deux atomes $(Hg''—Hg'')''$ qui constitueront un radical bivalent, et nous pourrons dire que le groupe $(Hg''—Hg'')''$, ou simplement $(Hg^2)''$ est bivalent. C'est ce que l'expérience vérifie, car il existe les composés Hg^2Cl^2, Hg^2O, etc., qui sont également des corps saturés, comme le prouvent les formules développées:

$$Cl—(Hg''—Hg'')''—Cl \qquad (Hg''—Hg'')'' \diagdown\diagup O$$

Dans tous les composés mercureux, l'atome est donc doublé et ils renferment tous $(Hg^2)''$. Cependant, il résulterait des expériences de Debray sur la non-dissociation de la vapeur du calomel, que le chlorure mercureux, en particulier, et les composés au minimum, en général, renfermeraient du mercure agissant avec une atomicité égale à l'unité, c'est-à-dire qu'il serait monatomique. Debray plongea une lame d'or dans la vapeur du calomel à 440°, et il constata qu'elle ne blanchissait pas, ce qui indiquerait qu'il n'y a pas mise en liberté de mercure, et, par suite, qu'il ne peut y avoir amalgamation. Debray avait opéré à une température trop élevée pour que la lame d'or pût re-

tenir le mercure. Erlenmeyer répéta l'expérience, mais à 360°, et il observa un commencement de dissociation. Odling a constaté le même fait, Marignac aussi. D'ailleurs, Erlenmeyer démontra la présence du mercure libre dans la vapeur de calomel surchauffée, en refroidissant brusquement cette vapeur; de cette manière, la combinaison n'a pas le temps de se refaire.

Cette dissociation explique fort bien l'anomalie de la vapeur du calomel qui conduirait, sans cela, à la formule HgCl.

Il résulterait, cependant, des expériences de Kundt et Warburg, que le mercure est monatomique. Il existe, en effet, pour chaque gaz, deux chaleurs spécifiques suivant que cette chaleur spécifique a été prise sous pression constante et volume variable, ou bien sous volume constant et pression variable. Dans le premier cas, la chaleur employée peut se décomposer en deux: une partie employée au travail interne se traduisant par l'élévation de température, et une partie employée au travail externe se traduisant par l'expansion de la vapeur.

Dans le deuxième cas, on empêche la vapeur de se dilater en maintenant le volume constant; toute la chaleur est employée au travail interne. Il résulte une différence. Si C est la chaleur dans le premier cas, C' la chaleur dans le deuxième cas, l'expérience donne $\frac{C}{C'} = 1.41$.

C'est ce qui a lieu pour les gaz diatomiques.

La théorie prévoit le rapport $\frac{C}{C'} = 1.67$. Si le rapport fourni par l'expérience n'est pas identique à celui fourni par la théorie, c'est parce qu'une partie de la chaleur a été employée à la dissociation de la molécule en ses deux atomes constituants.

Si l'on se place sous volume variable et pression constante, cette dissociation est possible; donc C diminue, et $\frac{C}{C'}$ diminue aussi.

Or, MM. Kundt et Warburg ont déterminé la valeur de C et C' pour le mercure, en se basant sur la vitesse de propagation du son dans sa vapeur, et ils ont trouvé $\frac{C}{C'} = 1.67$, c'est-à-dire le chiffre prévu par la théorie générale. Il en résulte qu'il n'y a pas eu de chaleur employée à dissocier la molécule de mercure en deux atomes, et que, par conséquent, cette molécule est monatomique.

Le mercure est inaltérable à l'air, à la température ordinaire. Cependant, s'il n'est pas complètement pur, il se recouvre d'une mince pellicule grise de poussière et d'oxyde, par un long contact avec l'atmosphère.

Il ne décompose l'eau ni à froid ni à chaud; néanmoins, si on le fait bouillir, ou simplement si on l'agite avec de l'eau, il cède à ce liquide une petite quantité de substance que Viggers a reconnu être du mercure extrêmement divisé. Des expériences plus précises de Soubeiran ont confirmé ce fait.

Cette préparation (eau mercurielle) a été employée comme vermifuge. Nous croyons, cependant, qu'elle doit renfermer, en même temps que du mercure très divisé, une petite quantité d'oxyde ou tout au moins de sels de mercure, car nous avons constaté que l'eau distillée mercurielle est moins riche que l'eau commune. Nous expliquons ce fait par des doubles décompositions se produisant entre le mercure, d'une part, et les sels que contient toujours l'eau ordinaire, d'autre part.

Chauffé à l'air à 350°, le mercure se recouvre d'une pellicule rougeâtre d'oxyde de mercure. C'est en chauffant ce

métal au contact de l'air que Lavoisier découvrit que l'air est un gaz composé.

L'oxyde de mercure chauffé entre 350 et 400° se décompose et régénère du mercure, en dégageant de l'oxygène. C'est là un procédé industriel de la préparation de l'oxygène.

Le chlore se combine directement et à froid au mercure.

Il en est de même du brome et de l'iode. On peut faire agir les vapeurs de mercure sur ces métalloïdes, ou, plus simplement, triturer les deux corps ensemble.

Le soufre, comme l'iode et ses congénères, attaque aussi le mercure et forme du sulfure de mercure.

L'acide chlorhydrique est sans action sur le mercure, même à chaud, lorsqu'on opère en vase clos à l'abri de l'atmosphère. Mais si l'air intervient, il est décomposé; il se forme de l'eau et du chlorure de mercure.

Il n'en est pas de même de l'acide bromhydrique qui est décomposé assez facilement à chaud, mais plus lentement à froid.

Le mercure agit encore plus rapidement sur l'acide iodhydrique.

L'hydrogène sulfuré subit impunément le contact du mercure; il n'est même pas décomposé à 100°. Il faut cependant que ces corps soient parfaitement purs.

L'acide azotique n'a pas d'action sur le mercure.

L'acide sulfurique étendu, pas davantage; mais l'acide concentré et bouillant s'en empare pour former du sulfate de mercure, avec dégagement d'anhydride sulfureux.

Deville et Debray ont montré l'action réductrice qu'exerce le mercure sur certains composés métalliques.

Si on le traite par de l'acide osmique, il le réduit et s'allie avec l'osmium.

En présence d'une solution d'azotate d'argent, il se substitue en partie à l'argent et forme un amalgame cristallisé avec le métal mis en liberté.

Tableau des réactions des composés mercuriels (1)

Calcinés avec de la potasse, de la chaux, du fer, etc., tous se décomposent et abandonnent du mercure qui se volatilise et qu'on peut recueillir en opérant dans un appareil distillatoire (2).

Traités, en présence de l'eau, par des corps réducteurs, tels que le protochlorure d'étain, l'acide phosphoreux, l'acide sulfureux, etc., presque tous laissent déposer du mercure métallique (3).

Une lame de cuivre bien décapée, plongée dans une solution mercurielle, se recouvre d'une tache terne de mercure, devenant brillante par le frottement. Si on chauffe cette lame, la tache disparaît par suite de la volatilisation du mercure que l'on peut d'ailleurs recueillir.

(1) Quand on a un cyanure à reconnaître, on doit d'abord précipiter le mercure par l'hydrogène sulfuré.

(2) Les nitrates et les iodures laissent dégager des vapeurs nitreuses et de l'iode qui peuvent se recombiner avec le mercure, si on ne prend certaines précautions ; de là une cause d'erreur.

(3) Si on a un nitrate, on doit d'abord expulser l'acide nitrique par plusieurs évaporations avec HCl.

(*Suit le tableau*)

Réactions qui différencient les composés mercuriques d'avec les composés mercureux.

RÉACTIFS	COMPOSÉS MERCUREUX	COMPOSÉS MERCURIQUES
Potasse.	Précipité noir d'oxyde mercureux, insoluble dans un excès.	Précipité rouge-brique d'oxyde mercurique, devenant jaune par un excès.
Ammoniaque	Précipité gris ou noir.	Précipité blanc, soluble dans un grand excès.
Carbonate de soude	Précipité jaune sale, noircissant par l'ébullition.	Précipité rouge-brique.
Hydrogène sulfuré	Précipité noir de sulfure mercureux, insoluble dans les sulfures alcalins, les acides et le cyanure de potassium.	Précipité blanc-jaunâtre, devenant noir par un excès.
Sulfures alcalins	*idem.*	Précipité noir de sulfure mercurique, insoluble dans un excès.
Ferrocyanure de potassium	Précipité blanc gélatineux.	Précipité blanc, bleuissant lentement à l'air par suite de la formation de bleu de Prusse et de cyanure de mercure.
Chromate de potassium	Précipité rouge-brique.	Précipité rouge.
Acide sulfurique et sulfates solubles	Précipité blanc.	Rien.
Acide chlorhydrique et chlorures solubles	Précipité blanc de calomel, noircissant par l'ammoniaque.	Rien.
Iodures de potassium	Précipité jaune-verdâtre d'iodure mercureux, soluble dans un excès par suite de sa décomposition en mercure et iodure mercurique.	Précipité d'un beau rouge d'iodure mercurique, soluble dans un excès de réactif ou de composé mercuriel.

DOSAGE DU MERCURE

Le mercure peut être dosé soit à l'état métallique, soit à l'état de combinaison.

A l'état métallique, on peut opérer par voie sèche ou par voie humide.

A l'état de combinaison, on peut le doser sous forme de protochlorure, de sulfure ou d'oxyde mercurique.

1° A l'état métallique

Par voie sèche. — On opère comme pour l'analyse d'une matière organique:

Dans un tube de verre recourbé et fermé à l'une de ses extrémités, on introduit successivement une petite colonne de bicarbonate de soude, puis un mélange, fait à part dans un mortier, du composé mercuriel et de chaux sodée ou mieux de baryte caustique qui absorbe la vapeur d'eau. On rince ensuite le mortier avec de la chaux sodée que l'on fait tomber dans le tube; enfin, on place un tampon d'amiante en avant de la chaux sodée.

On chauffe successivement la chaux sodée, le mélange et, en dernier lieu, le bicarbonate. De l'acide carbonique se dégage, qui balaie le tube et chasse le mercure (provenant de la décomposition du composé mercuriel) dans la deuxième branche effilée, laquelle plonge dans un vase contenant de l'eau froide. On recueille le métal, on le lave, on le sèche et on le pèse.

Lorsqu'on a affaire à un nitrate ou à un iodure, il faut avoir le soin de placer en avant du tube une colonne de cuivre en rognures. Celui-ci décompose les vapeurs nitreuses ou con-

dense les vapeurs d'iode qui, sans cela, pourraient se recombiner avec le mercure dans la branche effilée du tube.

Par voie humide. — On chauffe la solution mercurielle avec de l'acide phosphoreux ou avec une solution chlorhydrique de protochlorure d'étain qui a la propriété de réduire le sel à l'état de mercure métallique. On recueille celui-ci, on le lave d'abord avec de l'acide chlorhydrique très étendu, puis avec de l'eau distillée ; enfin, on le sèche dans le vide et on le pèse.

Quand on emploie le chlorure stanneux, il arrive souvent que le mercure se réunit difficilement ; on le fait alors bouillir avec de l'acide chlorhydrique étendu. Cet inconvénient n'a pas lieu avec l'acide phosphoreux.

2° A l'état de combinaison

Sous forme de protochlorure. — On traite la solution mercurielle, additionnée d'acide chlorhydrique, par de l'acide phosphoreux en excès. On abandonne le tout au repos à une température inférieure à 60°. Il se forme du protochlorure de mercure qui se précipite. On le recueille sur un filtre taré, on le lave, on le sèche et on le pèse.

On peut remplacer l'acide phosphoreux par un formiate alcalin ; mais on opère alors en liqueur neutre. On fait digérer pendant quatre ou cinq jours à une température ne dépassant pas 60° pour éviter la réduction du mercure à l'état métallique.

Sous forme de sulfure. — On fait passer un courant lent et prolongé d'hydrogène sulfuré dans la solution mercurielle, préalablement acidulée par l'acide chlorhydrique. Le précipité de sulfure se dépose lentement ; on le lave rapidement à l'eau froide, on le sèche à 100° et on le pèse.

Si la liqueur primitive contient de l'acide azotique libre,

on le neutralise par la potasse avant de faire passer le courant d'hydrogène sulfuré.

Si elle contient un sel ferrique, du chlore libre, etc., le sulfure de mercure obtenu peut être mélangé de soufre. Pour se débarrasser de celui-ci, on fait bouillir le précipité avec du sulfite de soude qui s'empare du soufre.

Sous forme d'oxyde.—On décompose le sel par la chaleur ; mais pour éviter la décomposition de l'oxyde lui-même, on fait usage d'un tube à boule dont l'une des branches plonge dans un vase contenant de l'eau et dont l'autre branche communique avec un gazomètre rempli d'air sec.

Le sel est introduit dans la boule de l'appareil ; pendant la calcination, le courant d'air sec qui circule continuellement empêche la réduction totale.

Cette méthode est employée principalement pour analyser les azotates.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE

Méthode de Scherer. — Elle est basée sur l'action de l'hyposulfite de soude sur une solution d'azotate de mercure acidulée par l'acide azotique, ou sur une solution de bichlorure additionnée d'acide chlorhydrique. Ce dernier sel nécessite l'emploi de la chaleur.

On fait usage d'une solution normale d'hyposulfite de soude contenant 12 gr. 4 d'hyposulfite par litre. Chaque centimètre cube correspond à 0 gr. 015 de mercure.

Méthode de Liebig.— Elle est fondée sur la propriété que possède le chlorure de sodium de dissoudre le phosphate mercurique obtenu par l'action du phosphate de soude sur une solution d'azotate mercurique. Si on connaît la quantité de chlorure de sodium nécessaire pour dissoudre le précipité de phosphate mercurique, on en déduit facilement la quan-

tité de mercure. On emploie une solution titrée de chlorure de sodium, contenant 0 gr.005846 par centimètre cube.

Cette méthode ne peut être employée que lorsqu'on opère sur un azotate exempt de chlorure, bromure, iodure et de tout métal étranger.

Méthode de Personne.— On transforme le sel à analyser en bichlorure par l'action du chlore en présence de la potasse. Cette méthode est donc applicable à tous les composés du mercure.

Elle est basée sur la formation d'iodure double de mercure et de potassium soluble et dont la solution incolore donne un précipité rouge par l'addition de bichlorure de mercure.

On se sert d'une première solution de

Iodure de potassium.....	33 gr. 20.
Eau distillée.....	Q. S. pour 1 litre.

10 centimètres cubes de cette liqueur correspondent à 0 gr. 10 de mercure.

Puis, d'une deuxième solution de

Bichlorure de mercure.....	13 gr. 55.
Sel marin.....	30 gr. 00.
Eau distillée.....	Q. S. pour 1 litre.

10 centimètres cubes de cette liqueur contiennent 0 gr. 10 de mercure.

Cette dernière solution sert à contrôler la première; 10 centimètres cubes de l'une équivalent à 10 centimètres cubes de l'autre.

Pour faire le dosage, on prélève, à l'aide d'une pipette, 10 centimètres cubes de solution d'iodure que l'on verse dans un verre à réactif. On remplit ensuite de liqueur mercurique à analyser une burette graduée en dixièmes de centimètre cube, et on fait tomber, goutte à goutte, cette liqueur dans le verre à réactif, jusqu'à ce qu'il se produise un

trouble rouge persistant, malgré l'agitation du mélange. On s'arrête alors et on lit le nombre de centimètres cubes et de dixièmes de centimètre cube de solution de bichlorure qui ont été employés pour produire ce trouble; ce volume correspond à 0 gr. 10 de mercure.

De là, on passe à la composition en centièmes.

Dosage électrolytique du mercure, par M. Luis de la Escosura (1).

M. Luis de la Escosura, chef du corps des mines d'Espagne, savant des plus distingués, vient d'imaginer des procédés électrolytiques très pratiques, qui sont actuellement employés aux mines d'Almaden d'une façon exclusive.

Voici en quoi ils consistent:

Premier procédé. — Le minerai doit être préalablement dissous avant d'être soumis à l'action du courant électrique.

On opère sur un demi-gramme de minerai environ, que l'on traite par 20^{cc} d'eau, mélangés avec 10 ou 15^{cc} d'acide chlorhydrique.

On chauffe lentement dans une capsule de porcelaine, et, quand le liquide est sur le point de bouillir, on ajoute par petites portions de 0,5 à 1 gr. de chlorate de potasse en poudre ou en petits cristaux.

Quand l'attaque est terminée, on fait bouillir après avoir ajouté 50^{cc} d'eau et on continue l'ébullition, jusqu'à ce que l'on ne sente plus l'odeur du chlore. A ce moment, on ajoute de 20 à 30^{cc} d'une solution saturée de sulfite d'ammoniaque, en laissant bouillir de nouveau le liquide pendant quelques minutes, puis on retire la capsule du feu et on laisse reposer. Il faut avoir soin de remplacer l'eau qui s'évapore pendant l'ébullition.

(1) Journal de ph. et de ch., 5^{e} série, t. xiii, p. 411.

L'emploi du sulfite d'ammoniaque a pour but de précipiter le sélénium et le tellure avant d'électrolyser le liquide.

Après une demi-heure de repos, on filtre et on lave le résidu insoluble. On doit obtenir environ 200^{cc} de liquide.

Dans la liqueur filtrée, que l'on a recueillie dans un vase en verre, on introduit les électrodes ou anodes. Ce sont des lames de métal; l'une peut être en platine, mais l'autre doit être en or pur, celle qui communique avec le pôle zinc de la pile. Les lames sont suspendues verticalement dans le liquide. La pile est formée de deux éléments Bunsen.

Au bout de 24 ou 30 heures, l'opération est terminée; le mercure se précipite sur la lame d'or; l'augmentation du poids de celle-ci correspond à la quantité de mercure contenue dans le poids de minerai employé.

Deuxième procédé.— *Electrolyse directe du minerai de mercure sans dissolution préalable.*— Le minerai finement pulvérisé est attaqué, dans une capsule de platine, par un mélange d'eau, d'acide chlorhydrique, sulfite d'ammoniaque. Pour un minerai à 10 p. 100 de mercure, on emploie les proportions suivantes :

Minerai 0 gr. 200, HCl 10 cc, eau 90 cc, sulfite 20 cc, de manière à obtenir environ 120 cc. Ces proportions doivent être modifiées suivant la richesse du minerai.

La capsule de platine de 0^{m}09 de diamètre est placée sur un support et on y plonge un disque en or de 0^{m}04 de diamètre, soudé à une tige en or, qui communique avec le pôle zinc de la pile; la capsule est reliée à l'autre pôle.

Au bout de 24 heures, l'opération est terminée, le mercure se précipite sur le disque en or, dont l'augmentation de poids indique la teneur du minerai.

De préférence à la pile Bunsen, M. de la Escosura emploie six éléments formés de: un vase cylindrique en verre de 0^{m}10

de diamètre et 0m16 de hauteur, dans lequel on suspend à l'aide de deux fils de cuivre, et aux deux tiers de la hauteur du vase au-dessus du fond, un disque de zinc.

Au centre du disque en zinc, se trouve un fil de cuivre recourbé deux fois à angle droit, de manière que l'autre extrémité du fil plonge dans le vase en verre de l'élément voisin. Pour augmenter la surface de contact, il est bon de terminer le fil de cuivre en spirale. Le fil de cuivre qui baigne dans le liquide, sauf la partie tournée en spirale, doit être recouvert d'une lame isolante.

On remplit le vase de verre d'eau ordinaire, après y avoir introduit des cristaux de sulfate de cuivre; au bout de quelques heures, la pile est prête à fonctionner.

Ce second procédé, beaucoup plus simple, est, paraît-il, d'une exactitude rigoureuse, même pour des minerais très pauvres contenant moins de 0,1 p. 100 de mercure. (Dans ce cas, on emploie 10 gr. de minerai au lieu de 0 gr. 200). Les impuretés qui accompagnent généralement les minerais de mercure ne gênent pas l'opération.

Les ingénieurs d'Almaden qui emploient le procédé depuis un an environ le trouvent bien supérieur à tous ceux de la voie humide ou de la voie sèche.

SÉPARATION DU MERCURE DES AUTRES MÉTAUX

On acidule la liqueur par l'acide chlorhydrique. On obtient un précipité de chlorures de plomb, d'argent et de mercure au minimum. On traite ce précipité par l'eau bouillante, le plomb se dissout. Il ne reste que le mercure et l'argent que l'on élimine par l'addition d'ammoniaque étendue dans laquelle il se dissout.

La liqueur, débarrassée des trois métaux, est traitée par un courant lent et prolongé d'hydrogène sulfuré, puis portée à

l'ébullition et traitée de nouveau par l'hydrogène sulfuré. On obtient un précipité multiple de sulfures. On se débarrasse de l'or, du platine, de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain, en traitant ce précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque qui dissout leurs sulfures.

Il ne reste plus alors que du cadmium, du bismuth, du mercure au maximum, du cuivre et du plomb en petite quantité qui peut avoir échappé à l'action dissolvante de l'eau bouillante dans la première opération.

On verse sur le précipité de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et bouillant. Le cadmium, le bismuth et le plomb se dissolvent, et le résidu ne contient plus que du cuivre et du mercure. On traite ce résidu par l'acide azotique, puis on ajoute un excès d'ammoniaque; le cuivre se dissout en se colorant en bleu, tandis que le mercure reste comme résidu.

PHARMACOLOGIE

L'emploi en médecine des préparations mercurielles ne date pas de bien loin. Les Grecs et les Romains n'avaient utilisé le mercure que comme application dans les arts et l'industrie. Ce sont les Arabes qui, les premiers, l'introduisirent dans la thérapeutique; ils s'en servaient contre certaines affections cutanées, la lèpre et les ulcères. Comme ils n'ignoraient pas ses propriétés toxiques, ils redoutaient de l'employer à l'intérieur. On leur attribue l'invention des pommades mercurielles.

Ce ne fut qu'en 1497, lors de l'apparition de la syphilis en France, que Widmann fit paraître un ouvrage sur l'emploi du mercure contre cette redoutable maladie.

Plus tard, au XVI^me^ siècle, Jean de Vigo employa les fumigations de cinabre et l'emplâtre qui porte son nom.

Depuis cette époque, le mercure n'a cessé de figurer dans tous les formulaires.

Béranger de Carpi employa les frictions mercurielles.

Enfin, Mathiole, le célèbre botaniste, fut le premier qui appliqua le mercure à la médication interne.

Cependant, c'est à Paracelse que revient l'honneur d'avoir recommandé l'usage interne des préparations mercurielles de préférence à tous les autres moyens.

Le mercure métallique paraît ne posséder qu'une propriété mécanique, et c'est sous ce rapport qu'on l'employait autrefois dans le *volvulus*.

A l'état de vapeur, le mercure est toxique pour tous les animaux; de là, son emploi comme parasiticide. Mais, à l'état de combinaison soluble, il produit des effets d'une toxicité remarquable à des doses infimes. Le biiodure se distingue entre tous les composés de mercure et occupe, sans conteste, le premier rang par son action énergique comme parasiticide. Ainsi des poissons périssent en quelques heures si on plonge dans une solution de (1):

Biiodure de mercure ..	1 milligramme
Eau	1 litre

Les animaux plus élevés en organisation résistent davantage, et les carnivores nécessitent des doses beaucoup plus fortes pour que la mort survienne.

On ne sait pas encore, d'une manière bien certaine, ce que devient le mercure ingéré et en contact avec les liquides de l'économie.

Guibourt prétendait qu'il se transformait en oxyde.

Mialhe admet une théorie très ingénieuse qui donne une

(1) Bouchardat, Manuel de matière médicale, t. II, p. 529.

explication très satisfaisante de l'action des composés mercuriels au maximum et au minimum.

«Il résulte de mes observations, dit-il, que toutes les préparations mercurielles usitées en médecine, en réagissant sur les dissolutions des chlorures alcalins, seules ou avec le concours de l'air, produisent une certaine quantité de sublimé corrosif, ou, pour mieux dire, un chlorure hydrargyrico-alcalin.

»La quantité de sublimé qui prend naissance avec les différents composés fournis par le mercure est loin d'être la même avec chacun d'eux. Le bioxyde de mercure, la plupart des composés binaires qui lui correspondent par leur composition, et tous les deutosels de mercure en général, en présence des chlorures, donnent, par double décomposition, du deutochlorure et un nouveau sel alcalin.

»Le protoxyde de mercure et tous les composés binaires qui lui correspondent par leur composition commencent par produire du protochlorure de mercure; ce n'est que par une réaction subséquente qu'une très faible proportion de sublimé corrosif est produite.

»La différence d'action médicale des protosels et des deutosels de mercure est très grande; tous les deutosels, solubles ou insolubles, constituent des agents héroïques, tandis que les protosels, au contraire, constituent des médicaments d'une activité bien moindre.

»Le mercure métallique lui-même, mis en digestion avec les solutions de chlorures alcalins, sous l'influence de l'oxygène de l'air, se convertit, en partie, en sublimé corrosif. De là, l'explication de l'action physiologique et des propriétés thérapeutiques de ce corps simple, introduit dans l'économie animale sous la forme métallique.

»Toutes les réactions indiquées plus haut ont lieu à la température ordinaire et mieux encore à celle du corps

humain. Toutes se produisent dans un temps assez court; les unes même ont instantanément lieu; la plupart ne demandent que quelques heures de contact pour s'effectuer. Or, comme les différents liquides contenus dans les différents organes de l'homme renferment de l'oxygène, du sel marin et du sel ammoniac, accompagnés ou non d'acide chlorhydrique et autres acides qui peuvent encore faciliter leur mode d'action, il s'ensuit que tous les phénomènes chimiques produits dans les circonstances précitées ont lieu dans l'intérieur du corps humain, quand on y ingère une préparation mercurielle quelconque (1).»

En résumé, Mialhe admet que les préparations mercurielles, quelles qu'elles soient, se transforment en sublimé et qu'elles agissent en raison directe de la quantité de sublimé produit.

Cela peut être exact en général; cependant, il est des cas où il ne se produit pas de sublimé: par exemple, lorsqu'on associe le mercure à l'iodure de potassium ou à un iodure alcalin, c'est le biiodure de mercure qui prend alors naissance.

M. Rabuteau n'admet pas la théorie de Mialhe. Il croit que le mercure est absorbé en nature et d'autant plus rapidement qu'il est plus divisé. Il établit ainsi une analogie complète entre cette absorption et celle qui a lieu par la peau (2).

Les préparations mercurielles, administrées à l'intérieur, produisent des effets très différents, selon la dose et selon la durée du traitement.

A haute dose, elles détruisent la vie des globules du sang, déterminent des troubles dans la circulation et dans la respiration, et causent promptement la mort.

(1) Bouchardat, Manuel de matière médicale, t. II, p. 536.
(2) Andouard, Nouveaux éléments de pharmacie, p. 78.

A faible dose, elles sont facilement absorbées. Sous l'influence d'un traitement prolongé, le sang devient plus liquide et ne donne qu'un caillot très mou. Ce phénomène est accompagné par l'infiltration des paupières, la bouffissure de la peau, le gonflement des jambes; puis survient le gonflement des gencives qui se recouvrent d'une mince pellicule blanche; enfin, à l'inflammation de la muqueuse buccale succède la salivation. Si le traitement continue, les gencives s'ulcèrent, les dents tombent. En même temps, l'haleine devient fétide, le pouls s'accélère et le patient est atteint d'une faiblesse extrême.

Pour prévenir la salivation mercurielle, on a essayé les purgatifs, les diurétiques. Paracelse prescrivait de cautériser les gencives avec de l'alun pulvérisé. Velpeau suivit plus tard son exemple. Ricord préférait l'acide chlorhydrique fumant. Enfin, de nos jours, on emploie le chlorate de potasse.

L'application du mercure en frictions produit les mêmes effets qu'à l'intérieur, avec cette différence que la salivation est accompagnée par le développement d'une grande quantité de petites vésicules ou d'une rougeur semblable à celle de la scarlatine.

Les mercuriaux sont employés avec succès dans toutes les affections ayant pour cause une infection syphilitique. En outre, on en a obtenu de bons effets dans la péritonite puerpérale, le croup, le rhumatisme articulaire chronique, la fièvre typhoïde, les maladies du foie, comme abortif de la variole, contre les affections vermineuses, pour détruire certains parasites de la peau et des intestins. Le tænia cependant résiste à leurs effets toxiques et ne peut être expulsé sans le secours d'un tænifuge puissant.

TOXICOLOGIE

EMPOISONNEMENTS PAR LE MERCURE ET SES COMPOSÉS

Nous venons de voir que le mercure ingéré en faible quantité se transforme, sous l'influence des chlorures alcalins de l'économie, en un produit ultime qui est le sublimé corrosif. Nous prendrons donc le bichlorure de mercure pour type de l'empoisonnement mercuriel.

Les empoisonnements peuvent être volontaires ou involontaires. Dans le premier cas, ils proviennent généralement de l'absorption de 0 gr. 15 à 0 gr. 50 de sublimé en solution alcoolique.

Les intoxications par imprudence sont l'effet d'une erreur ou de l'usage prolongé de préparations mercurielles. Elles peuvent encore se produire par l'association dangereuse de deux médicaments inoffensifs lorsqu'ils sont pris isolément, tels que: looch et calomel, calomel et chlorures alcalins, etc., ou bien encore par l'ingestion d'iodure de potassium à forte dose dans les accidents tertiaires de la syphilis. En effet, les combinaisons mercurielles insolubles qui sont restées dans les divers organes, et particulièrement dans le foie des malades soumis à un traitement mercuriel, sont décomposées par l'iodure de potassium introduit dans la circulation, avec formation d'un sel double de mercure et de potassium très soluble qui manifeste ses effets. Si les quantités des deux corps en présence sont relativement faibles, ces effets sont non seulement inoffensifs, mais encore bienfaisants, car ils provoquent l'élimination du mercure. Si, au contraire, les doses sont élevées, il y a intoxication par le biiodure de mercure.

«Le mercure est un poison hyposténisant. L'empoisonnement aigu débute par une sensation de brûlure à l'épigastre, une saveur métallique, des vomissements et des évacuations alvines bilieuses. L'haleine devient fétide, une salivation continuelle se produit, le pouls est petit, l'urine rare, des syncopes se déclarent, la sensation disparaît dans la moitié inférieure du corps, et la mort peut en résulter après vingt à trente heures.

»Le plus souvent, l'action est moins énergique; après les premiers symptômes, une certaine rémission a lieu; mais les accidents reparaissent et un état d'affaiblissent général envahit le malade qui meurt, sans convulsions, après une ou deux semaines.

»Les parois de la bouche sont tuméfiées, tout le conduit œsophagien est enflammé, l'estomac est contracté et ses parois rougies.

»Le mercure se comporte donc à un certain degré comme un poison corrosif.

»Si un traitement a lieu dès les premiers symptômes, la mort peut être évitée (1).»

Les ouvriers qui manient du mercure ou des composés mercuriels, par exemple les fabricants de baromètres, les miroitiers, les doreurs au mercure, ceux qui font le sécrétage des peaux, les laveurs de cendres d'orfèvres, etc., sont sujets à un empoisonnement lent, progressif, dû à une absorption continuelle de quantités infiniment petites de vapeurs mercurielles qui finissent, à la longue, par s'accumuler dans l'économie.

Les effets du poison ne se font pas sentir brusquement, mais on remarque une salivation continuelle accompagnée d'une saveur métallique. Souvent, sans que les appareils de la vie de nutrition aient été troublés aucunement, on voit se mani-

(1) Riche, Manuel de chimie médic. et pharmac., art. Mercure.

fester un tremblement particulier, persistant, suivi parfois de troubles de l'appareil nerveux et même d'un affaiblissement dans les fonctions intellectuelles.

On a essayé de nombreuses médications pour arrêter les effets désastreux de ce poison ; mais il est difficile d'arriver à un bon résultat, si on ne supprime pas la cause de l'intoxication.

Voici les conseils que prescrit Bouchardat (1). Il faut:

1° Éloigner la cause ;

2° Prescrire l'iodure de potassium qui aura pour but de favoriser l'élimination du composé mercuriel ;

3° Faire prendre, chaque matin, une petite cuillerée de gelée d'hydrate de persulfure de fer ;

4° Entretenir avec soin la liberté du ventre;

5° Donner une bonne nourriture et des vêtements de laine;

6° S'il y a lieu, on peut essayer l'emploi de l'opium et de l'hydrosudopathie ; le traitement devra être longuement continué.

Action des vapeurs mercurielles sur les feuilles, par M. Victor Jodin (2).

L'influence toxique des vapeurs mercurielles sur les végétaux a été découverte par des savants hollandais, à la fin du XVIII^me^ siècle. Après eux, d'autres (Spallanzani, Saussure) eurent aussi connaissance de cette action, et semblent s'être occupés de mettre leurs expériences à l'abri du trouble qu'elle pouvait y apporter. M. Boussingault reprit plus tard ces observations à un point de vue spécial, en cherchant à déterminer expérimentalement le mécanisme par lequel la vapeur mercurielle atteignait la vie végétale et la détruisait. Dans cette direction, l'illustre savant s'appliqua surtout à étudier l'action du mercure sur la fonction chloro-

(1) Bouchardal. Manuel de matière médicale, t. II, p. 530.
(2) Journal de ph. et de chimie.

phyllienne. Il constata nettement que des feuilles confinées à l'obscurité, pendant une quarantaine d'heures, dans de l'air chargé de vapeurs mercurielles, à la température de 20°, avaient perdu la propriété de décomposer l'acide carbonique à la lumière. Il en concluait que l'effet délétère de la vapeur métallique paraissait se manifester surtout, dans le principe, si l'on veut, sur l'organe qui détermine la décomposition du gaz carbonique par les parties vertes des végétaux (*Ann. de chimie*, 4e série, t. XIII, p. 357).

A la suite d'expériences très intéressantes, M. Jodin a été amené à ajouter deux faits nouveaux à ceux déjà connus sur l'altération fonctionnelle des plantes par la vapeur du mercure, et il croit que ces faits peuvent avoir une certaine importance en fournissant des méthodes spéciales à des recherches délicates de physiologie végétale.

Le premier fait constaté est l'activité plus grande de la fonction respiratoire dès que la feuille subit les atteintes du mercure. Cet effet, au reste, n'est pas particulier à la vapeur du mercure; d'autres agents paraissent le produire, et l'électricité est de ce nombre.

Le second, bien imprévu, est l'abolition plus ou moins complète de ce qu'on est convenu d'appeler la résistance de la feuille à la dessiccation : propriété physiologique proprement dite, qui varie singulièrement d'une espèce de feuille à l'autre, sans que jusqu'ici on ait pu expliquer suffisamment ces différences par des considérations histologiques ou physiques, telles que la capillarité et l'hygrométrie, etc., etc. Les circonstances qui accompagnent l'intoxication mercurielle, et tout particulièrement les modifications singulières subies par cette action d'après l'espèce de feuille en expérience, suivant la nature du gaz servant de véhicule à la vapeur métallique, caractérisent un phénomène très complexe, comme tous ceux qui de près touchent aux conditions de la vie.

Si on remarque qu'un litre d'air atmosphérique saturé de vapeur mercurielle à la température de 20° contient tout au plus 0 gr. 00071 de ce métal, et que, cependant, cette quantité suffit pour produire en quelques heures la mercurialisation complète de 30 gr. au moins de feuilles fraîches, si l'on considère encore le peu d'activité chimique apparente du mercure vis-à-vis les espèces chimiques définies dont l'analyse reconnaît la présence dans l'économie végétale, il devient difficile de trouver des analogies pour classer la mercurialisation parmi les phénomènes mécaniques ou chimiques reconnus jusqu'ici comme facteurs physiologiques.

ELIMINATION DU MERCURE

De l'influence de l'iodure de potassium sur l'élimination du mercure, par le Dr Souchow (1).

D'après des expériences déjà anciennes, plusieurs auteurs, M. Melsens en particulier, prétendent que l'iodure de potassium serait le meilleur moyen pour combattre les intoxications produites par les métaux vénéneux. L'iodure de potassium transformerait les composés métalliques insolubles qui existent dans l'organisme en composés solubles, et les ferait expulser de l'économie; les composés insolubles du mercure et du plomb seraient ainsi expulsés par les sécrétions.

M. le Dr Souchow a expérimenté l'action de l'iodure de potassium chez les personnes soumises à la médication mercurielle, et voici les résultats auxquels il est arrivé:

1° L'élimination du mercure par l'urine commence plus tard, et la quantité de mercure éliminé est comparativement moindre dans le cas où le malade prend simultanément de l'iodure de potassium.

(1) Bull. génér. de thérap.

2° L'iodure de potassium, administré pendant ou après la cure mercurielle, abaisse aussitôt la quantité de mercure éliminé journellement.

3° En conséquence, loin de contribuer à l'élimination du mercure, comme le croyaient Hermann, Melsens, Michel et autres, il semble s'opposer à cette élimination et ne saurait être utile dans les empoisonnements par le mercure, comme le pense M. Melsens (1).

Le mercure est éliminé par la bile, l'urine et les autres sécrétions, car on en trouve dans le lait, la salive, la sueur.

Contre-poisons

On a proposé comme contre-poisons du mercure:

L'iodure de potassium.

Le fer divisé qui précipite le mercure de la solution de ses sels, et mieux encore le fer réduit par l'hydrogène.

Les eaux sulfureuses et les sulfures alcalins à petite dose. Il se forme du sulfure de mercure qui passe à l'état de sulfate, par oxydation, en traversant l'économie.

L'hydrate de persulfure de fer.

L'eau albumineuse administrée à plusieurs reprises. Dans ce cas, il faut avoir le soin d'administrer des vomitifs pour entraîner au dehors la combinaison de mercure et d'albumine qui, une fois précipitée, se redissoudrait dans un excès d'albumine.

Recherche du mercure dans les matières animales

On a proposé plusieurs procédés:

1° L'un des plus commodes est la pile de Smithson.

On doit d'abord détruire les matières animales. Pour cela,

(1) Journal de ph. et de ch., 5e série, t. xv, p. 367.

on les divise en petits morceaux, on en fait une bouillie que l'on introduit dans une cornue avec de l'acide chlorhydrique.

On chauffe légèrement et on y projette de temps en temps de petites quantités de chlorate de potasse, jusqu'à ce qu'on obtienne une liqueur claire que l'on filtre ; cette liqueur contient alors le mercure à l'état de bichlorure.

C'est alors que l'on fait usage de la pile de Smithson, représentée schématiquement par un vase en forme d'entonnoir à tube très effilé, dans lequel on fait entrer une lame d'or enroulée sur un fil d'étain. Cette lame communique avec le pôle négatif d'une pile; le pôle positif est en communication avec la partie supérieure du liquide. On fait passer le courant, le sublimé est décomposé et le mercure se porte sur la lame d'or sous forme d'un enduit blanc.

Si on faisait passer simplement un courant à travers le liquide placé dans un vase quelconque, il pourrait arriver, et cela se produirait certainement, qu'une partie du sel mercuriel ne fût pas décomposée. Or, si la liqueur ne renfermait que des traces de ce sel, il pourrait échapper à l'analyse et l'on pourrait conclure à faux ; tandis que la disposition des appareils ci-dessus indiqués, fait disparaître toute erreur possible. Le liquide est, en effet obligé de baigner la lame d'or, en s'écoulant goutte à goutte par le tube effilé ; il est donc forcément soumis à l'action du courant et, par suite, décomposé.

On retire la lame d'or et on l'introduit dans un tube capillaire de 10 à 15 cent. de long, et on chauffe. L'amalgame se détruit, le mercure se volatilise et va se condenser dans la partie froide du tube, où il forme un petit index. On coupe ensuite ce tube au niveau du mercure, on recueille celui-ci, ou bien on le caractérise en l'exposant aux vapeurs d'iode ; il se produit de jolis petits cristaux d'un beau rouge de biiodure de mercure.

Si la liqueur est acide, il peut arriver que la lame d'or blanchisse par suite d'un dépôt d'étain. On s'assure de ce fait en la plongeant dans de l'acide chlorhydrique qui dissout l'étain.

2° On peut opérer sur l'estomac, le foie, les reins et les liquides de l'estomac. Souvent les organes offrent des ulcérations, quelquefois ils sont perforés. On divise les matières et, après les avoir mises en suspension dans l'eau, on les soumet à un courant de chlore jusqu'à ce qu'elles aient une apparence caséeuse. On ajoute alors dans le flacon un peu d'eau de chlore, on le bouche et on laisse le tout en contact pendant 24 heures. On filtre sur un linge fin, on chauffe à une température peu élevée le liquide pour chasser l'excès de chlore, et on y dirige un courant d'hydrogène sulfuré. On laisse reposer quelques heures, puis on recueille le sulfure sur un filtre, et, après l'avoir bien lavé, on le place avec le filtre dans un matras à long col, ou bien on le réduit à l'état métallique en le chauffant avec de l'acide phosphoreux ou avec de la chaux sodée.

On l'imbibe d'acide chlorhydrique, on chauffe faiblement et on ajoute de temps à autre quelques gouttes d'acide nitrique jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du soufre insoluble. On étend d'eau, on filtre, et on évapore à sec; on reprend par l'eau et on essaie dans la liqueur les réactifs du mercure (1).

Recherche du mercure dans l'urine, par M. Mayer (2)

L'auteur fait bouillir l'urine avec 50 gr. de chaux et 5 gr. de sulfite de soude dans un grand ballon à col court, communiquant par un tube deux fois recourbé à angle droit

(1) Manuel de ch. médic. et pharm., par Riche.
(2) Medicinische Jahrbücher et Bull. de la Soc. de chim., t. XXXII, p. 369.

avec un tube plus large descendant, rempli de verre filé, trempé préalablement dans une solution d'azotate d'argent à $^1/_5$ et desséché; l'urine dégageant de l'ammoniaque, il est inutile d'employer de l'azotate d'argent ammoniacal.

Tout l'appareil, ballon et tube, est chauffé à 130-140° dans un grand bain d'air; la vapeur d'eau se dépouille du mercure en passant sur le verre filé et se condense finalement dans un récipient. Suivant la quantité de mercure, on continue l'opération pendant trois à six heures. Au bout de ce temps, 70 à 80 p. 100 de mercure se sont volatilisés et il suffit de chauffer le verre filé dans un lent courant d'air pour obtenir un enduit d'oxyde mercurique.

On peut ainsi reconnaître la présence de $^1/_{20}$ de milligr. de mercure dans un litre d'urine. La méthode reste applicable en présence d'un grand excès d'iodure de potassium (1).

Recherche du mercure dans les sécrétions animales, par le professeur Merget (2).

Le procédé indiqué par l'auteur comporte trois temps d'opérations:

1° Traitement des matières par l'acide azotique;

2° Précipitation du mercure par le cuivre;

3° Reconnaissance du métal par la réaction de ses vapeurs sur le papier sensible à l'azotate d'argent ammoniacal.

Pour le premier traitement, on verse sur les matières à analyser (salive, urine, lait, matières fécales, etc.) de l'acide azotique de concentration moyenne; on fait bouillir quelques minutes, s'il s'agit d'une sécrétion liquide telle que l'urine,

(1) Journal de pharm. et de chim., 5e série, t. I, p. 157.
(2) Journal de pharm. et de chim., 5e série, t. XV.

la salive, ou plus longtemps si la matière est solide ou se concrète par la chaleur.

Dans ces conditions, le mercure passe à l'état d'azotate, et l'auteur, à l'aide d'essais comparatifs, s'est assuré que les proportions solubilisées sont les mêmes que si on avait détruit la matière organique par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse.

Avant de précipiter par le cuivre le mercure ainsi dégagé, il faut examiner le degré d'acidité de la liqueur.

Dans une faible prise d'essai, on n'a, pour cela, qu'à plonger un fragment de cuivre. Nul dégagement de bulles gazeuses ne devra se produire. Si l'inverse se manifeste, il y aurait lieu d'amender l'acidité à l'aide du carbonate d'ammoniaque. Cela fait, on introduit le liquide azotique dans un flacon à goulot étroit, et on plonge dans son sein une lame de cuivre obtenue en aplatissant, au marteau, des fils d'un millimètre de diamètre. Ces fils devront être décapés à l'acide nitrique, lavés à grande eau et mis en immersion immédiate.

En 36 heures en moyenne, tout le mercure est déposé.

A ce terme, le ruban de cuivre est lavé à l'eau pure, essuyé prudemment avec du papier de soie et mis aussitôt en action sur le papier sensible à l'azotate d'argent ammoniacal.

Ce papier a dû être desséché dans l'obscurité. On le plie en deux feuillets, et, pour assurer le contact des deux faces avec le cuivre mercuriel, on le soumet à une compression modérée, telle que celle que fournit un livre de volume moyen que l'on ferme sur lui-même.

Si l'amalgamation est un peu forte, la réaction est instantanée ; elle ne se produit, au contraire, qu'au bout de quelques minutes si la dose de mercure est minime. Elle se traduit sur chacun des deux feuillets du pli par la formation d'une tache de plus en plus teintée qui apparaît juste en

regard de la portion amalgamée du fil de cuivre et qui en produit une sorte d'empreinte à contours estompés.

On peut découvrir ainsi 0,01 de milligramme de mercure en dissolution saline, représentant un volume de 100 centim. cubes.

Ces empreintes caractérisent bien le mercure; car, dans la série des traitements indiqués, l'arsenic seul est susceptible de se précipiter comme le mercure. Mais comme il est absolument dépourvu de la propriété d'impressionner le papier d'azotate d'argent ammoniacal, il ne peut donner naissance à une erreur.

Ce procédé peut tout aussi bien être appliqué à la recherche du mercure dans certains médicaments.

Comme il est simple, de beaucoup le plus pratique, et que nul ne le surpasse en sensibilité et exactitude, nous ne saurions trop le recommander aux praticiens.

USAGES DU MERCURE

Le mercure a été utilisé de tout temps. Les anciens l'employaient pour la dorure de l'argent. Plus tard, lorsque ses propriétés furent mieux connues, il fut introduit dans la matière médicale, où il tient le premier rang parmi les altérants. La médecine en a fait un spécifique contre la syphilis.

On l'a employé aussi pour soustraire les plantes aux ravages des insectes. Pour cela, on place le mercure au fond des vases qui contiennent les plantes à préserver.

Dans les arts, il sert à l'extraction des métaux précieux, à l'étamage des glaces.

Le tain des glaces est formé de :

Bismuth.....	1 partie
Mercure.....	4 —

On coupe une feuille d'étain de la dimension de la glace que l'on veut étamer, on l'étend soigneusement sur une table de marbre légèrement inclinée et on l'imprègne de mercure; puis, on fait glisser la glace sur la feuille d'étain, l'excès du mercure s'échappe en avant de la glace. On recouvre enfin celle-ci d'une couche de plâtre et on abandonne le tout pendant une vingtaine de jours ou jusqu'à ce que l'amalgame adhère complètement au verre.

Les dentistes emploient un amalgame de cuivre pour plomber les dents. On le prépare en triturant du sulfate de mercure avec du cuivre en poudre très fine et de l'eau chauffée entre 60 et 70°. On lave le produit obtenu et on le fait passer à travers une peau de chamois, qui laisse passer l'excès de mercure. Chauffé, cet amalgame possède la remarquable propriété de pouvoir être pétri entre les doigts avant de se solidifier; la solidification ne se produit que longtemps après son refroidissement; il devient très dur.

On prépare avec le mercure trois sulfures qui diffèrent entre eux par leur degré de pureté et par l'aspect extérieur.

L'éthiops martial s'obtient en triturant:

Mercure	1 partie
Fleur de soufre lavée	2 —

Lorsque le mercure est éteint, on a une poudre d'une teinte noire uniforme.

Si on distille cette poudre, on obtient du cinabre identique au minerai naturel, possédant une coloration rouge violacée.

On prépare le vermillon en chauffant, à la température de 50° environ, et en agitant continuellement le mélange suivant:

Mercure pur	300 gr.
Soufre	114 —
Potasse caustique	75 —
Eau	450 —

Le vermillon possède une belle couleur rouge. Il est employé dans la peinture à l'huile.

On se sert du mercure dans la construction de beaucoup d'appareils de physique, tels que thermomètres, baromètres, manomètres, etc.

Les principales raisons qui l'ont fait choisir sont les suivantes :

1° Parce qu'il peut être obtenu facilement à l'état de pureté.

2° L'intervalle compris entre son point de solidification et son point d'ébullition renferme précisément les températures les plus usitées.

3° Son coefficient de dilatation est considérable.

4° Sa dilatation est régulière entre 0 et 100°.

5° Son poids spécifique est très élevé.

En chimie, on s'en sert dans les laboratoires pour la manipulation et l'analyse des gaz. M. Berthelot l'a utilisé pour démontrer que l'éthylène se combine à l'acide sulfurique. Il introduisit dans un tube de l'éthylène, de l'acide sulfurique et du mercure et il agita le mélange. Au bout de 3000 secousses, il constata la formation d'acide sulfovinique. Le mercure ne servait évidemment que pour mieux diviser le gaz.

PRÉPARATIONS MERCURIELLES

Préparations employées à l'extérieur

La préparation le plus souvent usitée est la pommade mercurielle, appelée encore onguent napolitain, onguent mercuriel double.

On l'emploie, à la dose de 1 à 10 gr., en frictions à la partie interne des cuisses pour combattre les affections syphi-

litiques, et, à la dose de 20 à 200 gr., en frictions sur le ventre dans le cas de péritonite puerpérale.

C'est une pommade par simple mélange :

Mercure métallique	500
Axonge benzoïnée	460
Cire blanche	40

(Codex).

On fait liquéfier l'axonge et la cire et on introduit, dans un mortier légèrement chauffé, une partie du mélange demi-fluide et tout le mercure. On agite avec un pilon jusqu'à ce que le métal soit complètement divisé, et on incorpore alors le reste du mélange.

La division du mercure est une opération longue et assez difficile ; aussi a-t-on proposé successivement d'employer pour son extinction :

1° $^1/_{20}$ de glycérine.
2° De la pommade de concombre fraîche.
3° De l'essence de térébenthine.
4° De la pommade mercurielle vieille.
5° Du baume du Pérou.
6° De l'onguent de styrax.
7° Un mélange d'huile d'amandes douces et d'essence de térébenthine.
8° De la vaseline.
9° De la lanoline.

On a controversé la question de savoir si le mercure n'est pas à l'état d'oxyde dans la pommade. Wahren faisait valoir un certain nombre d'arguments en faveur de l'oxydation.

MM. Vogel et Boullay ont prouvé, par plusieurs expériences, que le prétendu oxyde obtenu par Wahren n'était que du mercure très divisé.

Cependant, d'après de nouvelles expériences, Donovan prétend qu'une partie du mercure est dissoute dans la graisse

à l'état d'oxyde, que c'est seulement cette partie qui agit et, il propose de préparer la pommade avec:

Axonge.....	500
Oxyde mercureux.....	24

Faire digérer une heure le mélange au-dessous de 200°, pour éviter la transformation de l'oxyde mercureux en oxyde mercurique et mercure métallique. Remuer jusqu'à refroidissement complet.

Cette pommade contient, selon Donovan, 1 gr. environ d'oxyde mercureux dissous, le reste y étant à l'état d'oxyde.

Soubeiran s'est également occupé de cette question, et il a trouvé que la quantité d'oxyde était trop minime pour que la pommade pût lui devoir ses propriétés thérapeutiques.

Pommade mercurielle simple ou onguent gris

Pommade mercurielle double..	1 partie.
Axonge benzoïnée.....	3 —

Mêler.

Cette pommade est particulièrement employée en frictions pour détruire les parasites de la peau.

Dosage de la pommade mercurielle, par Unger, Kremel et Dieterich (1)

D'après M. Unger (2), on pèse exactement 10 gr. de pommade dans une capsule de porcelaine d'une capacité de 300^{cc}; on ajoute 50^{ce} de solution alcoolique normale de potasse et on effectue la saponification au bain-marie. Si la pommade a été préparée avec de la graisse pure et du suif, on obtient rapidement une solution claire de savon. On ajoute alors au liquide un peu d'eau distillée chaude, on titre à l'aide d'une solution normale d'acide chlorhydrique, en se

(1) Journal de pharm. et de ch., 1er septembre 1889. Il s'agit ici de la pommade mercurielle grise qui renferme: mercure 1, graisse 2.

(2) Pharm. central., xxx, d'après Archiv. de pharm. (3), xxvii, 1889, p. 512.

servant de phénol phthaléine comme indicateur. On sait que 10 gr. d'axonge pur ou de suif exigent en moyenne, pour la saponification, 35cc de lessive de potasse normale. Il s'ensuit que 10 gr. de pommade mercurielle à 33 $^1/_3$ p. 100 doivent en exiger 23cc environ. Il est facile, en s'appuyant sur ces chiffres, de déterminer la proportion de graisse renfermée dans la pommade.

On peut d'ailleurs, aisément, recueillir le mercure sur un filtre, le laver et peser. On doit en trouver pour 10 gr. de pommade de 3 gr. 3 à 3 gr. 4.

D'après M. Kremel (1), on introduit 3 gr. de pommade dans un petit ballon taré et on saponifie au bain-marie avec 50cc de lessive de potasse alcoolique.

On décante la solution claire de savon, on rince le ballon à plusieurs reprises avec de l'alcool chaud, on lave à l'éther, on dessèche à une douce température et on pèse; le poids du mercure doit être exactement de 1 gr. pour une pommade préparée, d'après la pharmacopée allemande.

Le procédé Dieterich (2) diffère des précédents. D'après ce pharmacologiste, on introduit 1 gr. de pommade dans un petit vase de Bohême taré. On ajoute : 60 gr. éther, 5 gr. alcool, 6 à 8 gouttes HCl. On chauffe doucement sur eau tiède jusqu'à dissolution, on couvre le vase, on laisse reposer. On décante soigneusement le liquide, on lave la bouillie métallique, d'abord avec le mélange ci-dessus, puis avec de l'éther, après quoi, on dessèche à 30 ou 40° et on pèse. On obtient en moyenne 32.6 p. 100 de mercure. L'acide chlorhydrique favorise la séparation du mercure et n'en dissout aucune portion.

Si on veut se rendre compte de la quantité de graisse employée à la préparation de la pommade, il n'y a qu'à

(1) Pharm. Post., XXII, p. 227.
(2) Helfenberger annal en 1888.

faire évaporer la solution éthérée; le résidu doit être complètement blanc.

Pommade citrine. — Onguent citrin

Axonge.	400 gr.
Huile d'olive.	400 —
Mercure.	40 —
Acide azotique officinal.	80 —

On dissout le mercure, à froid, dans l'acide nitrique, puis on liquéfie la graisse dans l'huile, à une douce chaleur. Quand les corps gras sont à moitié refroidis, on y verse la solution mercurielle, on agite, pour avoir un mélange exact, et on coule la pommade dans des moules de papier (Codex).

Quand on fait agir l'acide azotique sur le mercure, l'acide est immédiatement réduit. L'oxygène qu'il fournit s'unit au mercure pour former des oxydes mercureux et mercurique, qui se combinent avec l'acide azotique libre pour former des azotates mercureux et mercurique. Il se dégage du bioxyde d'azote qui, au contact de l'air, se transforme en peroxyde. La solution contient donc: des azotates mercureux et mercurique, de l'acide azotique libre, du bioxyde d'azote, du peroxyde et un peu d'azotite mercureux.

Quand on mêle ce liquide azoto-mercureux avec les corps gras, on constate:

1° La solidification de l'oléine qui se transforme en élaïdine; cette solidification est due au peroxyde d'azote.

2° La saponification d'une partie de l'élaïdine formée. Dans cette saponification, il se forme de la glycérine et de l'acide élaïdique qui se combine avec le mercure pour donner de l'élaïdate de mercure.

3° La formation d'acides gras inférieurs, d'eau, acide carbonique, formation due à l'action de l'acide azotique sur les corps gras.

4° La réduction lente des nitrates de mercure opérée par le bioxyde d'azote et l'acide carbonique. Ces nitrates sont transformés en turbith nitreux, auquel la pommade doit sa couleur jaune.

5° La formation d'une petite quantité de matière organique jaunâtre soluble dans l'alcool.

Au moment où elle vient d'être préparée, la pommade citrine contient: des corps gras non altérés, de l'acide azotique, des azotates mercureux et mercurique, de l'azotite mercureux, de l'élaïdate de mercure, du turbith nitreux, un peu de matière colorante jaune, quelques corps mal connus résultant des corps gras par oxydation de l'élaïdine, qui donne à la pommade sa consistance ferme.

La pommade citrine est solide, jaunâtre à l'extérieur, plus foncée à l'intérieur. Sa couleur jaune disparaît peu à peu, à cause d'une série de phénomènes: les corps gras non altérés transforment les azotates mercureux et mercurique en turbith nitreux qui, à son tour, est décomposé, et la pommade blanchit. Plus tard, elle devient grise par suite de la réduction de l'oxyde de mercure en mercure métallique. La pommade n'a plus alors de propriétés thérapeutiques. Si on y ajoute une essence ou un corps gras nouveau, de l'essence de rose, de citron, ou bien du cérat, par exemple, la pommade se réduit plus rapidement.

Pour augmenter la durée de la conservation, M. de Beck a conseillé de la renfermer dans des flacons en verre noir bouchés à l'émeri.

On falsifie souvent la pommade citrine avec la pommade oxygénée. On s'en assure par les opérations suivantes:

On frotte avec une pièce d'argent la pommade suspecte, la pommade citrine noircit, tandis que la pommade oxygénée ne noircit pas. En se servant d'une pièce de cuivre, la première blanchit, l'autre ne blanchit pas.

On verse quelques gouttes d'ammoniaque sur la pommade suspecte, la pommade citrine noircit, l'autre ne noircit pas, elle rougit.

On la fait fondre en la chauffant avec un peu d'eau et quelques gouttes d'acide azotique, on filtre et on caractérise le mercure dans la solution. La pommade oxygénée ne donnera pas les réactions du mercure.

Elle est employée contre la gale, les dartres, en frictions légères pour ne pas amener la salivation mercurielle.

Les autres préparations mercurielles les plus importantes sont :

Pommade mercurielle au beurre de cacao, rarement prescrite.

Cérat mercuriel.

Digestif mercuriel employé pour le pansement des ulcérations syphilitiques.

Emplâtre mercuriel (emplâtre de Vigo *cum mercurio*).

Emplâtre résolutif (emplâtre des quatre fondants), employé quelquefois, comme le précédent, dans la syphilis.

Eau mercurielle, vermifuge.

Pilules mercurielles purgatives, pilules de Belloste.

(Le Codex a adopté la formule Renaudot).

Pilules de Lagneau, de Sedillot, de Lecoupey.

Mercure saccharin, divisé au moyen du sucre.

Mercureux gommeux de Plenck.

Pilules bleues anglaises.

Pilules mercurielles simples.

Tablettes mercurielles.

FIN.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 9 novembre 1889.
Le Recteur de l'Académie,
Correspondant de l'Institut,
G. CHANCEL.

Vu :
Montpellier, le 8 novembre 1889.
Le Directeur,
J.-E. DIACON.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

E. SOUBEIRAN.— Traité de pharmacie.

Léon SOUBEIRAN.— Nouveau diction. des falsific. et altér.

Journal de pharmacie et de chimie.

BOUCHARDAT.— Manuel de matière médicale.

ANDOUARD.— Nouveaux éléments de pharmacie.

RICHE.— Manuel de chimie médicale et pharm.

DORVAULT.— Officine ou répertoire gén. de pharm. pratique.

PORTES.— Manuel de minéralogie.

CHEVALLIER et BAUDRIMONT.— Diction. des altér. et falsific.

CAHOURS.— Traité de chimie générale.

WURTZ.— Dictionnaire de chimie.

PELOUZE et FREMY.— Traité de chimie générale.

LISTE DES PRÉPARATIONS

Oxyde jaune de mercure.

Nitrate de mercure.

Biiodure de mercure.

Réactif de Mayer.

Acétate mercurique.

Acétate mercureux.

Bichlorure de mercure.

Calomel à la vapeur.

Turbith minéral.